

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-209686

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月31日

C 09 J 163/00
C 08 L 63/00
C 09 J 133/06
163/00

J-FM
N-JW
J-DD
J-FP

8416-4 J
8416-4 J
7242-4 J
8416-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体

⑯ 特 願 平2-292160

⑰ 出 願 平2(1990)10月31日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)9月28日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-260262

㉑ 発 明 者 宮 治 信 之 神奈川県茅ヶ崎市小和田3-14-31

㉒ 発 明 者 南 園 隆 久 富山県魚津市相ノ木364-13

㉓ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

明 細 書

重量%

1. 発明の名称

熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体

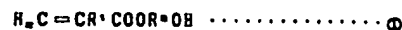
2. 特許請求の範囲

(1) アクリル系共重合体(A)、エポキシ樹脂(B)

並びにエポキシ樹脂硬化剤(C)からなる熱硬化性感圧接着剤組成物において用いるアクリル系共重合体(A)であって、該共重合体(A)が下記単量体a～e、

a. エポキシ基を有する単量体 5～40重量%、

b. 下記一般式①で表される水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体 5～20重量%、



〔但し、R¹はHまたはCH₃、R²はC₁～C₁₀の直鎖もしくは分枝アルキレン基を表す〕

c. 下記一般式②で表されるアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体 50～80



〔但し、R³はHまたはCH₃、R⁴はC₁～C₁₀の直鎖もしくは分枝アルキル基を表す〕

d. ラジカル重合性不飽和基のほかに少なくとも1個の官能性基を有する単量体であって、上記単量体a及びb以外の単量体 0～15重量%、及び、

e. 上記単量体a～dと共重合可能で、該単量体a～d以外の共単量体 0～50重量%、

(但し、単量体a～eの合計が100重量%とする)を共重合してなり、且つ、その数平均分子量が5万以上であるアクリル系共重合体であることを特徴とする熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱硬化前の粘着性と熱硬化後の強固な接着力とを兼備した感圧接着剤層を形成する熱

硬化性感圧接着剤組成物に用いられるアクリル系共重合体に関し、より詳しくは、アクリル系共重合体、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤からなる熱硬化性感圧接着剤組成物に用いられるアクリル系共重合体であって、エポキシ基含有単量体と水酸基含有単量体とをそれぞれ特定量共重合してなる特定分子量のアクリル系共重合体であり、且つ、熱硬化性感圧接着剤としての要求物性に応じて種々の割合でエポキシ樹脂と配合しても、常に優れた相溶性を示し、粘着性及初期接着力に優れ、さらに熱硬化後も安定した高い接着力を保持しうる熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体に関する。

【従来の技術】

従来、常温で粘着性を有し、加熱により硬化する感圧接着剤層を形成させることができる熱硬化性感圧接着剤組成物は、既にいくつか知られている。

例えば、特開昭52-121644号公報には、「エポキシ樹脂と反応可能な官能基を有する共重合体と、多価アルコールグリシジルエーテルとの混合物を

重合してなる共重合体については何等の記載もなく、また、上記提案の粘着剤組成物では、エポキシ樹脂の配合量が少な過ぎるため、例えば100℃以上などの高温での接着力は全く不十分であり、たとえ該エポキシ樹脂の配合量を増やしてみても、エポキシ樹脂との相溶性が低下して粘着性がほとんど消失し、熱硬化後の室温接着力は低下し、高温接着力の向上も値かであった。

また、例えば特開昭63-312380号公報には、エポキシ樹脂、好ましくは平均分子量がほぼ1000以下のビスフェノール型エポキシ樹脂に、粘着性を有するT_gが-50℃以下のポリマーを形成するモノマーを主成分とし、硬さを向上するT_gが0℃以上のポリマーを形成する成分およびカルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、メチロール基、アルコキシメチル基、アミノ基、アミド基、アリル基等の官能基を含有する反応性モノマー（特に好適にはヒドロキシル基を有する反応性モノマー）を共重合させて得られた共重合体を、エポキシ樹脂100重量部に対して30～200重量部配合した熱硬化性

主体とした粘着剤組成物）に關して記載されており、この「エポキシ樹脂と反応可能な官能基」を有する単量体としては、「β-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、β-ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレート、アリルアルコール、グリシジルアクリレートまたはメタクリレート、グリシジルアリルエーテル」などが例示されている。そしてその実施例1には、グリシジルメタクリレートを2.5重量%共重合した乳化共重合体に対して水溶性エポキシ樹脂であるポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを添加した粘着剤組成物が、実施例3にはβ-ヒドロキシプロピルアクリレート2重量%及びジメチルアミノエチルメタクリレート0.2重量%を共重合した酢酸エチル/アセトン溶液重合体にベンタエリスリトールジグリシジルエーテルを添加した粘着剤組成物がそれぞれ開示されている。

しかしながら上記提案には、本発明のアクリル系共重合体の特徴である、エポキシ基含有単量体及び水酸基含有単量体の両方をそれぞれ特定量共

感圧接着剤組成物が記載されている。そして、この提案の実施例1には「エビコート828」70重量部、「エビコート1001」30重量部、市販アクリル粘着剤100重量部、ジシアンジアミド5重量部、及び、アミン系硬化促進剤からなる組成物が開示されており、この市販アクリル粘着剤として実施例1(c)では水酸基を含有する(ヒドロキシエチルアクリレート3モル%含有)ものの使用が、また、実施例1(d)ではエポキシ基を含有するものの使用が開示されている。

しかしながら、上記第2の提案には、前記第1の提案同様、エポキシ基含有反応性モノマー及び水酸基含有反応性モノマーの両方を共重合したアクリル系共重合体に関しては記載がなく、従ってエポキシ基含有反応性モノマー及び水酸基含有反応性モノマーの両方を共重合することによる優れた効果に関してなど何等の記載も示唆もない。また、上記第2の提案の組成物を用いても、エポキシ樹脂とアクリル共重合体との相溶性及び得られる接着剤層の熱硬化後の室温接着力の点で十分と

はいい難く、高温接着力も不十分なものであり、また、仮にエポキシ樹脂の配合割合を増やしてみても高温接着力の顕著な向上は認められなかった。
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、従来の熱硬化性感圧接着剤組成物が有していた前記のごとき問題点を解決して、エポキシ樹脂と種々の割合で配合することができ、また、エポキシ樹脂との配合割合にかかわらず、得られた接着剤組成物が各種安定性に優れており、熱硬化前においては高粘着性を有し、熱硬化後においては、常に安定して高い接着力を保持し、特にエポキシ樹脂配合割合の多い組成物にあっては、例えば100℃以上などの高温時においても高い接着力を発揮することができる、優れた熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体を得るべく研究を行った結果、エチルアクリレート80重量%、グリシジルメタクリレート10重量%および2-ヒドロキシエチルメタクリレート10重量%からなる数平均分子量約9万程度のアクリル系共重合体は、例えば、エポキシ当量約185のビスフェノール

A型エポキシ樹脂(常温で液状)およびジシアジリアミド(以下、DICYと略称することがある)などのエポキシ樹脂硬化剤との相溶性が良く、該アクリル系共重合体に種々の割合でエポキシ樹脂及びDICYを配合した熱硬化性感圧接着剤組成物は、配合安定性に優れており、例えば、1週間以上室温で放置しても分離・沈降したり、増粘ゲル化したりすることなく、また、これらの組成物をアルミニウム板などの適宜な被着体に塗布・乾燥すると、アクリル系共重合体、エポキシ樹脂及びDICYの配合割合にかかわらず優れた粘着性を有する感圧接着剤層を形成し、この層に他の適宜な被着体を重ねて圧着して加熱硬化することによって常に安定した高度の接着力を発揮すること、特にエポキシ樹脂の配合割合の多い組成物からの感圧接着剤層では、優れた高温接着力を有すること、また、この接着剤組成物を例えば1ヶ月程度室温で貯蔵しておいてもその接着物性を殆ど損なわないことなどを見出し、更に研究を進めて本発明を完成した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、アクリル系共重合体(A)、エポキシ樹脂(B)及びエポキシ樹脂硬化剤(C)からなる熱硬化性感圧接着剤組成物において用いるアクリル系共重合体であって、該共重合体(A)が下記単量体a～e、

- a. エポキシ基を有する単量体 5～40重量%、
- b. 下記一般式①で表される水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体 5～20重量%、



〔但し、R¹はHもしくはCH₃、R²はC₁～C₁₀の直鎖もしくは分枝アルキレン基を表す〕

- c. 下記一般式②で表されるアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体 50～90重量%、



〔但し、R³はHまたはCH₃、R⁴はC₁～C₁₀の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す〕

- d. ラジカル重合性不飽和基のほかに少なくとも1個の官能性基を有する単量体であって、

上記単量体a及びb以外の単量体 0～15重量%、および、

- e. 上記単量体a～dと共重合可能で、該単量体a～d以外の共単量体 0～50重量%、

(但し、単量体a～eの合計が100重量%とする)

を共重合してなり、且つ、その数平均分子量が5万以上であるアクリル系共重合体であることを特徴とする熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体の提供を目的とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体(A)は、エポキシ基を有する単量体(a)を共重合してなるものである。

上記単量体(a)としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類;例えば、グリシジルアリルエーテル、グリシジルメタリルエーテル、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルコールの(メタ)アリルアルコールもしくはビニルエーテル類;等を

例示することができる。これらのうち、入手の容易さ、共重合反応性の良さなどの観点からグリシジルメタクリレート(以下、GMAと略称することがある)の使用が好ましい。

このようなエポキシ基を有する単量体(a)の使用量は、前記アクリル系共重合体(A)を構成する単量体の合計(以下、単量体総量と略称することがある)100重量%に対して、5~40重量%、好ましくは5~30重量%である。該単量体(a)の共重合量が該上限値を超えて多過ぎると、共重合反応の円滑さに欠け、均質な共重合体が得られ難く、場合によりゲル化を起こすなどの問題点があるとともに、得られる感圧接着剤層の硬化後の接着力もむしろ低下する傾向にあり好ましくない。一方、該共重合量が該下限値未満と少過ぎると、エポキシ樹脂(B)との相溶性や配合安定性が低下することがあるとともに、該硬化後の接着力も不十分となるので好ましくない。

本発明のアクリル系共重合体(A)は、上記単量体(a)とともに下記一般式①で表される水酸基を有

安定性が低下することがあるとともに、該接着力も不十分となるので好ましくない。

また、本発明における前記単量体(a)及び(b)の合計の共重合量は、単量体総量100重量%に対して、10~50量%、特に15~40重量%であるのが好ましい。単量体(a)及び(b)の共重合量が該上限値以下であれば、共重合反応も円滑に進行し、均質な共重合体が得られ、ゲル化などを起こすことがほとんどなく、さらに、得られる接着剤組成物や接着シートの接着力も高い水準を維持するので好ましい。一方、該共重合量が該下限値以上であれば、エポキシ樹脂との相溶性や配合安定性とともに、接着力も優れているので好ましい。

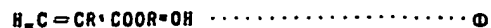
本発明のアクリル系共重合体(A)は、前記単量体(a)及び(b)とともに、さらに、下記一般式②で表される単量体(c)を共重成分として含有する。



〔但し、R¹はHまたはCH₃、R²はC₁~C₁₀の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す〕

上記単量体(c)における基R²の例としては、メ

するアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体(b)を共重合してなるものである。



〔但し、R¹はHもしくはCH₃、R²はC₁~C₁₀の直鎖もしくは分枝アルキレン基を表す〕

上記の単量体(b)としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基含有アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類を例示することができる。

このような水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体(b)の使用量は、単量体総量100重量%に対して、5~20量%、好ましくは5~15重量%である。該単量体(b)の共重合量が上記上限値を超えて多過ぎると、得られる熱硬化性感圧接着剤層の粘着性が低下する傾向にあり、また、硬化後の接着性もむしろ低下することがあり好ましくない。一方、該共重合量が上記下限値未満と少過ぎると、エポキシ樹脂との相溶性や配合

チル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、1-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、1-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1-ノニル基、n-ドデシル基、ステアシル基などを挙げることができ、その具体例としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、1-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、1-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、1-ノニルアクリレート、ステアシルアクリレートなどのアクリル酸エステル単量体；例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、1-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、1-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、1-ノニルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート、1-ドデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル単量体；等を例示することができる。

このような単量体(c)の使用量は、単量体総量100重量%中、50～90重量%、好ましくは60～85重量%である。該単量体(c)の使用量が、該上限値を超えて多過ぎると、エポキシ樹脂(B)との相溶性や配合安定性が低下することがあるとともに、得られる感圧接着剤層の熱硬化後の接着力も不十分となるので好ましくなく、一方、該下限値未満と少なすぎると、共重合反応の円滑さに欠けることがあり、均質な共重合体が得られ難く、場合によりゲル化を起こすなどの問題点があるとともに、該接着剤層の粘着性および硬化後の接着力もむしろ低下する傾向にあり好ましくない。

また、本発明のアクリル系共重合体(A)は、上記単量体(a)～(c)とともに、ラジカル重合性不飽和基のほかに少なくとも1個の官能性基を有する単量体であって、前記単量体(a)及び(b)以外の単量体(d)を共重合成分として含有させることができる。このような単量体(d)としては、官能性基として、例えば、カルボキシ基、アミド基もしくは置換アミド基、アミノ基もしくは置換アミノ基、メル

ミノエチルメタクリレート)などのアミノ基もしくは置換アミノ基含有単量体;例えば、ビニルメルカプタン、アリルメルカプタンなどのメルカプト基含有単量体;等を例示することができる。これらの単量体(d)のうち、カルボキシ基含有単量体、アミド基含有単量体及び置換アミノ基含有単量体が好適に使用できる。

上記単量体(d)の使用量は、単量体総量100重量%に対して、例えば、0～15重量%程度の量を例示することができる。

さらに、本発明のアクリル系共重合体(A)は、前記単量体(a)～(d)とともに、該単量体(a)～(d)と共重合可能な(a)～(d)以外の共単量体(e)を共重合成分として含有させることができる。このような共単量体(e)としては、例えば、脂肪酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチン酸ビニル等の飽和脂肪酸ビニルエステル単量体;例えば、ジブチルマレート、ジブチルフマレート、ジブチルイタコネート、ジオクチルマレート、ジオクチルフマレート、ジオクチルイタコネート等の α 、 β -不

飽和脂肪酸ビニルエステル単量体;等を例示することができる。本発明においては、これらの中から1種または2種以上の単量体を選定して用いることができる。

これら単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸(好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸)などのカルボキシ基含有単量体;例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N- α -ブトキシメチルアクリルアミド(好ましくは、アクリルアミド、メタクリルアミド)などのアミド基もしくは置換アミド基含有単量体;例えば、アミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、(好ましくは、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルア

飽和ジカルボン酸の C_1 ～ C_{10} の直鎖もしくは分枝アルキルジエステル;例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体;例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体;等を例示することができる。

上記共単量体(e)の使用量は、単量体総量100重量%に対して、一般に0～50重量%、好ましくは0～30重量%程度の量が好適である。該共単量体(e)の使用は、該共単量体の種類によっても異なり得るので一般的には使用量は定められないが、接着力と粘着性とのバランス及びエポキシ樹脂との相溶性、配合安定性などを損なわない範囲で適宜に選択することができる。

本発明の熱硬化性感圧接着剤組成物用アクリル系共重合体(A)の数平均分子量(以下、 \bar{M}_n と略称することがある)は5万以上、好ましくは8～20万である。該共重合体(B)の \bar{M}_n が該下限値未満と小さ過ぎると粘着性および初期接着力が不十分となりがちであり好ましくない。また、 \bar{M}_n が20万を越

えた共重合体の製造は容易ではないので \bar{M}_n は該範囲内になるように調節するのが良い。また、該共重合体(B)の重量平均分子量(以下、 \bar{M}_w と略称することがある)は、一般に10万以上、好ましくは20万以上、特に好ましくは30万~100万であるのが良い。 \bar{M}_w が該下限値以上であれば、粘着性及び初期接着力に優れているので好ましく、一方、該上限値以下であれば製造も比較的容易にできるので、該 \bar{M}_w は該範囲内になるように調節するのが良い。なおこの \bar{M}_n 及び \bar{M}_w は、いずれもゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略称する)による測定値に基づいて求めたものとする。

また上記アクリル系共重合体(A)のガラス転移点(以下、 T_g と略記することがある)は、一般に100℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-5℃以下、特に好ましくは-10~-40℃である。 T_g が該上限温度以下であれば、得られる熱硬化性感圧接着剤層が優れた粘着性および初期接着性を有しているのが好ましい。また、 T_g が-40℃以上であれば、該接着剤層の

熱硬化後の接着力が特に優れているので好ましい。

なお本発明のアクリル系共重合体(A)のガラス転移点(T_g)は、下記により測定決定された値である。

ガラス転移点:厚さ約0.05mmのアルミニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、アクリル系共重合体の約50重量%有機溶媒溶液試料約10mgを秤取し、100℃で2時間乾燥したものを測定試料として用い、セイコー電子工業製SSC-5000型示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)により、測定開始温度-150℃、昇温速度10℃/minで測定する。

本発明の前記アクリル系共重合体(A)の重合方法は特に限定されるものではなく、溶液重合、乳化重合など公知の方法を採用できるが、重合により得られた共重合体混合物を用いて熱硬化性感圧接着剤組成物を製造するに当り、処理工程が比較的簡単で且つ短時間で実行得る溶液重合の採用が好ましい。

溶液重合は、一般に、重合槽内に所定の有機溶媒、単量体、重合開始剤、および、必要に応じて用いられる連鎖移動剤を仕込み、窒素気流中または有機溶媒の還流温度で、攪拌しながら数時間加熱反応させることにより行われる。この場合に有機溶媒、単量体、重合開始剤および/または連鎖移動剤の少なくとも一部を逐次添加してもよい。

上記の重合用有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、芳香族ナフサ等の芳香族炭化水素類;n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、1-オクタン、n-デカン、シクロヘキサン、ジベンテン、石油スピリット、石油ナフサ、テレピン油等の脂肪族系もしくは脂環族系炭化水素類;エチルアセテート、n-ブチルアセテート、n-アミルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メチルベンゾエート、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソハロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類;エチレングリコールメチルエーテル、エチ

レングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル等のグリコールエーテル類;例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、1-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、1-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類;等を挙げることができる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、または、2種以上混合して用いることができる。

なお、本発明のアクリル系共重合体(A)を用いて製造される熱硬化性感圧接着剤組成物は、必要に応じて、後記するエポキシ樹脂(B)及びエポキシ樹脂硬化剤(C)等を溶解できる極性有機溶媒を主成分とする溶媒の溶液とすることができるが、その場合には、上記の重合用有機溶媒のうち、得られる共重合体溶液から該重合用有機溶媒を揮散させ容易に極性有機溶媒に置換可能な、沸点50~150℃、特に、60~100℃の有機溶媒を用いるのが好ましく、就中、トルエン、n-ヘキサン、エチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、

n-プロピルアルコール等の有機溶媒を用いるのが特に好ましい。

前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、カプロイルパーオキシド、ジ-1-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ヒ-ブチルパーオキシビバレート等の有機過酸化物；例えば、2,2'-アゾビス-1-ブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；等をそれぞれ単独又は組み合わせて使用することができる。該重合開始剤の使用量は、単量体総量100重量部に対して、一般に、約0.01~1.0重量部、好適には約0.02~0.5重量部用いられる。

また、前記連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸；アルキル基 $C_1 \sim C_{10}$ のシアノ酢酸アルキルエステル類；プロモ酢酸；アルキル基 $C_1 \sim C_{10}$ のプロモ酢酸エステル類；アントラセン、フェナントレン、フルオレン、8-フェニルフルオレンなどの芳香族

化合物類；p-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、p-ニトロフェノール、p-ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物類；ベンゾキノン、2,3,5,6-テトラメチル-p-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体類；トリブチルボラン等のボラン誘導体；四氯化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラプロモエタン、トリプロモエチレン、トリクロロエチレン、プロモトリクロロメタン、トリプロモメタン、3-クロロ-1-プロペン等のハロゲン化炭化水素類；クロラール、フララルデヒド等のアルデヒド類； $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルメルカプタン類；チオフェノール、トルエンメルカプタン等の芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸；メルカプト酢酸の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルエステル類； $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロキラルキルメルカプタン類；ピネン、ターピノレン等のテルペン類；等を挙げるができる。

上記連鎖移動剤を用いる場合その使用量は、単量体総量100重量部当り、約0.005~3.0重量部であるのが好ましい。

重合温度としては、一般に約30~180℃、好ましくは約60~150℃の範囲がよい。

かくして得られる本発明のアクリル系共重合体溶液は、通常、前記アクリル系共重合体を20~90重量%含有している。

本発明のアクリル系共重合体(A)は、これにエポキシ樹脂(B)及びエポキシ樹脂硬化剤(C)を配合することにより、熱硬化性感圧接着剤組成物とすることができる。

上記のエポキシ樹脂(B)の種類としては、特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂を例示することができる。またこれらの他に、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；例えば、ポリアルキレンポリオール(ネオペンチルグリコールなど)ポリグリシジルエーテル等のグリシジルアルキル

エーテル系エポキシ樹脂；例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂；例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート等のグリシジルエステル系エポキシ樹脂；例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート等の環状脂肪族型エポキシ樹脂；例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等の複素環式エポキシ樹脂などが例示でき、さらに、これらエポキシ樹脂のハロゲン化物；これらエポキシ樹脂に多価基酸またはポリエステルポリカルボン酸を反応して得られるエポキシ基含有樹脂；ポリエステルポリカルボン酸のポリグリシジルエステル；ポリエステルポリ

オールのポリグリシジルエーテル;などの各種エポキシ樹脂を例示することができる。

これらエポキシ樹脂はそれぞれ単独で、または、種類の異なるものを2種以上もしくは同種であってもそのエポキシ当量の異なるものを2種以上併用することができる。また、これらエポキシ樹脂のうち、入手の容易さや得られる感圧接着剤層の接着物性の良さなどの観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂を使用するのが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用するのが特に好ましい。

さらにこのようなエポキシ樹脂(B)としては、本発明のアクリル系共重合体(A)との相溶性や配合安定性の良さ等の観点からエポキシ当量が150～300のエポキシ樹脂(B₁)の使用が好ましく、特に常温(約20℃)で液状のエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。

本発明のアクリル系共重合体(A)は、エポキシ樹脂(B)と種々の割合で混合することにより熱硬化性感圧接着剤組成物とすることができる。

300を超えるエポキシ樹脂(B₂)1種以上を併用することにより、得られる感圧接着剤層の粘着性を向上させることができる。

このようなエポキシ樹脂(B₂)としては、得られる感圧接着剤層の粘着性の良さ等の観点から、エポキシ当量が400～1000で且つ常温で固体のエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。該エポキシ樹脂(B₂)の使用量は、樹脂成分の合計100重量%に対して5～40重量%、特に10～30重量%の範囲とすることができる。エポキシ樹脂(B₂)の使用量が上記下限値以上であれば、好適な粘着性がえられ、また、初期接着力にも優れているので好ましく、上記上限値以下であれば、アクリル系共重合体(A)との相溶性や配合安定性が特に優れており好ましい。

本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物は、前記アクリル系共重合体(A)、エポキシ樹脂(B)とともに、エポキシ樹脂硬化剤(C)を含有する。

上記のエポキシ樹脂硬化剤(C)としては、該硬化剤の分子中に、樹脂成分中のエポキシ基もしくは水酸基と反応する反応性基を有するか又は加熱等

このような熱硬化性感圧接着剤組成物におけるエポキシ樹脂(B)の使用量は、アクリル系共重合体(A)及びエポキシ樹脂(B)(以下、樹脂成分と略称することがある)の合計100重量%に対して、5～85重量%、特に5～85重量%であるのが好ましい。エポキシ樹脂(B)の使用量が該下限値以上であれば、加熱硬化後の接着力が不足することがないので好ましく、一方、該上限値以下であれば、該組成物の相溶性が損なわれることがなく、また、得られる感圧性接着剤層の粘着性が過小となることなく、初期接着力も優れており、さらに熱硬化後の接着力も低下することがないので好ましい。

なお、特に高温時の高接着力を要求されるような分野においては、エポキシ樹脂(B)の使用量は樹脂成分の合計100重量%に対して45～85重量%、特に45～85重量%であるのが好ましい。そしてこのようにエポキシ樹脂(B)の使用量が多い範囲では、エポキシ当量値の相異なる2種以上のエポキシ樹脂、すなわち、エポキシ当量が150～300のエポキシ樹脂(B₁)1種以上及びエポキシ当量が

によりこのような反応性基を生ずるような化合物(以下、架橋性硬化剤と称することがある)、及び、硬化剤分子中に樹脂成分中のエポキシ基の開環重合反応の触媒又は該樹脂成分中のエポキシ基もしくは水酸基と架橋性硬化剤との反応の触媒として作用するような基を有する化合物(以下、触媒性硬化剤と称することがある)を挙げることができる。

上記架橋性硬化剤のうち樹脂成分中のエポキシ基と付加反応を起こす硬化剤としては、例えば、銀状脂肪族の1級または2級アミン類、脂環、芳香環もしくは複素環含有脂肪族の1級または2級アミン類、芳香族1級もしくは2級アミン類、リノール酸やリノレン酸などの不飽和脂肪酸の重合体とポリアミン類とを反応させて得られるポリアミドアミン類、メルカプタン系化合物、不飽和脂肪酸の重合体やオクタデカンジカルボン酸などの多塩基酸、活性水素化合物系硬化剤等を例示することができ、樹脂成分中の水酸基と付加もしくは縮合反応を起こす硬化剤としては、例えば、フェノール樹脂(レゾール型)、アミノ樹脂、ポリイソシアネート、ポリ

イソシアネートのブロック化物等を併用することができる。また酸無水物のように、先ず樹脂成分中の水酸基に付加反応し、次いで生ずるカルボキシ基とエポキシ基とが付加反応するものも使用できる。

更に、前記触媒性硬化剤としては、脂肪族、脂環族もしくは芳香族3級アミン類またはこれらの塩類、イミダゾール類またはその塩類、アミンアミド系硬化剤、ルイス酸またはプレnstテッド酸塩、尿素誘導体等を併用でき、また、上記不飽和脂肪族の重合体やオクタデカンジカルボン酸などの多塩基酸及び酸無水物にもエポキシ基開環重合触媒としての作用がある。

これらの各種硬化剤は、後記するように予め前記アクリル共重合体(A)及びエポキシ樹脂(B)に配合しておくのが好ましいが、この場合、配合物のポットライフの長さ等の観点から高温活性化型硬化剤の使用が好ましい。このような高温活性化型硬化剤のうち、本発明に好適に使用できるものとしては、架橋性硬化剤として、高温活性化型脂環、芳

香環もしくは複素環含有脂肪族の1級または2級アミン類、高温活性化型芳香族1級もしくは2級アミン類、高融点の活性水素化合物系硬化剤、酸無水物等を、触媒性硬化剤として、アミンイミド系硬化剤、高温活性化3級アミンもしくはイミダゾール系硬化剤、3級アミン塩もしくはイミダゾール塩系硬化剤、尿素誘導体系硬化剤等を併用できる。

上記高温活性化型脂環、芳香環もしくは複素環含有脂肪族の1級または2級アミン類としては、例えば、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2,4-ジヒドラジノ-6-メチルアミノ-8-トリアジン等が、高温活性化型芳香族1級もしくは2級アミン類としては、例えば、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン等が、また、高融点活性水素化合物系硬化剤としては、例えば、ジシアニジアミド；例えば、アジピン酸ジヒドラジド、5-ヒンチルヒダントレン-1,3-ジ(カルボキシエチル)ジヒドラジド〔アミキュアVDH(商品名)、味の素社〕、オクタデカン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド

〔アミキュアLDH(商品名)、味の素社〕、オクタデカン-7,11-ジエン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド〔アミキュアUDH(商品名)、味の素社〕などの有機酸ジヒドラジド等が併用できる。

酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、ドデシル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチレンオクタデカニン酸)無水物、ポリ(フェニルヘキサデカニン酸)無水物等の脂肪族酸無水物；例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル無水ハイミツク酸等の脂環族酸無水物；例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス無水トリメリット酸、グリセロールトリ無水トリメリット酸等の芳香族酸無水物等を併用できる。

更に、アミンイミド系硬化剤としては、トリアル

キルヒドラジニウム脂肪族アミド〔YPH103, YPH201, YPH208(商品名)、油化シェルエポキシ社〕が、高温、活性化3級アミンもしくはイミダゾール系硬化剤としては、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等が、3級アミン塩もしくはイミダゾール塩系硬化剤としては、アミキュアPN-23, MY-24(商品名)〔味の素社〕が、ルイス酸もしくはプレnstテッド酸塩系硬化剤としては、例えば、三フッ化ホウ素モノエチルアミン塩などのルイス酸塩；例えば、プレnstテッド酸脂肪族スルホニウム塩〔オプトンCP-66, CP-77(商品名)、旭電化社〕などが、また、尿素誘導体系硬化剤としては、例えば、N,N-ジメチル尿素、N,N'-ジメチル尿素、N,N'-ジエチル尿素、N-フェニル尿素、N,N-ジフェニル尿素、N,N,N'-トリフェニル尿素、N,N,N',N'-テトラフェニル尿素、N-アセチル尿素、N,N'-ジアセチル尿素、N-アセチル-N'-メチル尿素、N-ベンジル尿素、N,N-ジベンゾイル尿素、N-ベンゼンスルホニル尿素、N-p-トルエン

スルホニル尿素、N-p-トルエンスルホニル-N'-n-ブチル尿素、N-p-トルエンスルホニル-N'-i-ブチル尿素、N,N-ジメチル-N'-(3',4'-ジクロロフェニル)尿素、パラバン酸、N,N'-ジメチルパラバン酸、N,N'-ジメチルバルビツル酸、5,5-ジメチルヒダントイン、1,3-ジメチルウラシル、1,5-ジメチルウラシル等が例示できる。

これらの硬化剤のうち、得られる熱硬化性感圧接着剤組成物のポットライフのよさや該組成物及び熱硬化性感圧接着シートの接着性能のよさ等の観点から、高温活性型の架橋性硬化剤であるジシアジアミド(DICY)、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン等の使用が特に好ましい。また、例えば高温活性型の架橋性硬化剤であるDICYなどを用いるときには、高温活性型の触媒性硬化剤として上記の3級アミン塩系硬化剤、尿素誘導体系硬化剤等を併用して熱硬化温度を下げることができる。

これらのエポキシ樹脂硬化剤(C)のうち架橋性硬化剤は、樹脂成分中のエポキシ基1つに対して、

が好ましい。

上記の有機溶剤は、樹脂成分およびエポキシ樹脂硬化剤の両者を溶解するものであるのが良く、このような有機溶剤としては、一般に極性有機溶媒が使用され、例えば、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；例えば、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-1-プロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグリム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグリム)等のグリコールエーテル類；例えば、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコール-1-プロピルエーテルアセテート等のグリコールエステル類；例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミ

ド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル等のその他の非プロトン性極性有機溶媒類；を例示できる。

前記活性水素化合物系硬化剤及び芳香族アミンの場合には、該硬化剤中の活性水素の数が、通常0.2～2.0、好ましくは0.3～1.2となるように、酸無水物の場合には、酸無水物基の数が、通常0.2～2.0、好ましくは0.5～1.0となるように計算して用いるのがよい。また、アミンイミド系硬化剤、3級アミンもしくはイミダゾール塩系硬化剤、ルイス酸もしくはブレンステッド酸塩系硬化剤などの触媒性硬化剤は、架橋性硬化剤と併用するのが好ましく、その使用量は架橋性硬化剤100重量部に対して、一般に40重量部以下程度の量が例示できる。

これらのエポキシ樹脂硬化剤(C)は、予め前記のアクリル系共重合体(A)及びエポキシ樹脂(B)からなる樹脂成分に配合しておいてもよく、また、使用の直前に該樹脂成分と配合してもよい。しかし、使用時の作業の煩雑さを避けるためには、硬化剤は、予め該(A)及び(B)成分に配合しておくのがよい。該硬化剤の配合方法は特に限定されるものではないが、配合の容易さなどの観点から、該硬化剤を溶解可能な有機溶媒に溶解してから配合するの

が好ましい。

本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物は、さらに必要に応じて、例えば、クマロン・インデン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、p-tert-ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、テルペン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、ロジン誘導体、テレピン系樹脂等の粘着付与性樹脂；例えば、エチレン-酢酸ビニル系共重合体樹脂、エチレン-アクリル系共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル-アクリル共重合体樹脂等のその他の変性用樹脂；等を含加することができる。これらの樹脂の添加量は、前記樹脂成分の合計100重量部に対して、粘着付与性樹脂、例えば0～60重量部、特に0～40重量部；その他の変性用樹脂、例えば0～50重量部、特に0～20重量部；程度であるのがよい。

これらのほか、本発明に係る感圧接着剤組成物

は、適宜必要に応じて、例えば、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル系、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル系、ポリブテン、プロセスオイル等の可塑剤類；例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニンブルー等の有機または無機の着色剤；例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、水酸化アルミニウム、ガラス粉末等の無機質充填剤；例えば、超微粒子状無水シリカ〔アエロジル 300(商品名)、日本アエロジル製〕、活性化極微細炭酸カルシウム〔白鶴牌 CCR(商品名)、白石工業製〕等の増粘剤；紫外線吸収剤；防腐剤；等の公知の添加物を添加してもよい。

本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物を製造する方法としては、例えば、前記のようにして得られた本発明のアクリル系共重合体(A)有機溶媒溶液に、前記のエポキシ樹脂(B)および必要に応じて添加し得る各種添加剤をそれぞれ所定量配合し、次いでエポキシ樹脂硬化剤(C)及び該エポキシ硬化剤(C)を溶解分散することのできる極性有機溶媒を加えて、さらに必要に応じて適宜の有機溶媒

を加熱硬化させることにより強固に接着させることができる。乾燥温度は感圧接着剤層の硬化が起こらない温度、例えば 50～120℃程度がよく、硬化温度は、エポキシ樹脂硬化剤(C)の種類により異なるが、一般に 100～250℃程度がよい。

本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物を好適に使用できる被着体としては、例えば、金属、ガラス、プラスチック、木材、紙、スレート、ゴム、化粧板等を挙げることができる。

また、本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物は、前記と同様の一般に公知の施工手段によって、例えば、不織布、織布、編布、紙、プラスチックフィルムなど各種の基材の片面もしくは両面に適宜の厚さで塗布し、または、例えば、不織布、織布、編布、紙などの基材に適宜の量含浸させて乾燥させ、得られた感圧接着剤層の上に離型材を載置することにより熱硬化性感圧接着シートとすることができる。さらに、離型材上に該感圧接着剤組成物を直接塗布して乾燥し、その表面にさらに離型材を載置することにより、「芯なし」両面感圧接着シート

を加え均一に混合する方法が好適に採用できる。要すれば、エポキシ樹脂硬化剤(C)及び該硬化剤溶解分散用極性有機溶媒の添加前に、該アクリル系共重合体(A)溶液、該エポキシ樹脂(B)および必要に応じて添加し得る各種添加剤の混合物を加熱しながら攪拌混合し、重合用有機溶剤を蒸留等の公知の方法により除去して、アクリル系共重合体(A)、エポキシ樹脂(B)、及び、必要に応じて添加される各種添加剤からなる溶液混合物とすることもできる。

得られる熱硬化性感圧接着剤組成物の有機溶媒溶液は、通常、固形分約 30～70 重量%、粘度(B型回転粘度計、25℃、10RPM；以下、測定条件は同様とする)100～20,000cps、好ましくは 300～5,000cps 程度であるのがよい。

本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物は、直接被着体の一方もしくは双方にナイフコーター、ロールコーター、エアークォーター、スプレーコーター等の一般に公知の施工手段によって塗布し、乾燥後被着体同士を接合し、必要に応じて加圧して

とすることもできる。感圧接着剤層の膜厚は一般に約 10～300 μ 、好ましくは約 20～200 μ 程度であるのがよい。乾燥は前記同様の温度、すなわち 50～120℃程度で行うのがよい。

得られた熱硬化性感圧接着シートは、前記例示のごとき被着体の所望の箇所に圧着した後、必要に応じて加圧しながら加熱硬化することにより強固に接着させることができる。また、熱硬化性両面感圧接着シートの場合には、同種もしくは異種の被着体同士を該両面感圧接着シートを介して強固に接着させることができる。

本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物は、例えば、10℃以下、好ましくは 0℃以下の低温で貯蔵するのがよいが、室温(約 25℃程度)で貯蔵しても該組成物では 1 週間以上ポットライフがあり接着物性が変わらず、また、該接着シートでは 1 ヶ月以上接着物性が変わらないようにエポキシ樹脂硬化剤(C)の種類及び配合量を選択するのがよい。

【実施例】

以下、実施例とともに参考例及び比較例を挙げ

て本発明を一層詳細に説明する。

なお、本発明に係る熱硬化性感圧接着剤組成物の相溶性およびポットライフ試験法、並びに、接着剤層の初期接着力および接着力の測定法は次のとおりである。

(1) 相溶性試験

組成物溶液を25℃、24時間密閉状態で放置し、該溶液の均一性、透明性及び沈降物の有無を目視により観察し、次の基準に従って評価する。

○…………組成物溶液は均一且つ透明、沈降物なし。

△…………組成物溶液は均一、但し曇りまたは沈降物少しあり。

×…………組成物溶液分離もしくは不透明、または、沈降物多い。

(2) ポットライフ試験

(2-1) 外観

組成物溶液を25℃、7日間密閉状態で放置した後の状態を次の基準に従って評価する。

○…………外観、粘度ともほとんど変化なし。

JIS H-4000の合金番号A-1050Pに規定する厚さ0.2mmのアルミニウム板の表面をメタノール含浸ガーゼで洗浄し、その表面の約半分を覆うように感圧接着剤組成物溶液(固形分50~60重量%、粘度約500cpsに調整)を、ドクターブレードを用いて乾燥後の厚さが約100μとなるように塗布し、熱風循環式乾燥機中で100℃、5分間乾燥した後、形成される感圧接着剤層の上にもう1枚の同様に処理したアルミニウム板を載置してJIS Z-0237の方法に従って圧着して試験片とする。20分後、この試験片を25mm幅に切断して、その一方のアルミニウム板(感圧接着剤層のない部分)を約90°に折曲げ、JIS Z-0237の(90℃引きはがし法)に準じ、20℃、65%RH、剥離速度300mm/minの条件下でその剥離強度(kg/25mm)を測定する。

感圧接着剤組成物の初期接着力の値としては、0.5kg/25mm以上であるのが好ましく、1.0kg/25mm以上であるのが特に好ましい。

(4) 接着力の測定

○…………外観変化ないが、やや粘度上昇。

△…………外観変化ないが、粘度上昇大(流動性はある)。

×…………粘度上昇極めて大(流動性なし)、または、ゲル化。

(2-2) 接着物性

25℃、7日間密閉状態で放置した後の組成物溶液を用いて以下の(3)~(5)項に従って接着物性を測定し、放置前の組成物溶液を用いた場合と比較して、次の基準に従って評価する。

◎…………初期接着力、接着力ともほとんど変化なし(低下率10%未満)。

○…………初期接着力、接着力の低下率、一方が10%未満で他方が10~30%。

△…………初期接着力、接着力の低下率、一方が10%未満で他方が30~50%、または、両方とも10~30%。

×…………初期接着力、接着力の低下率、一方が50%以上または両方とも30%以上。

(3) 初期接着力の測定

(4-1) 室温接着力の測定

前(3)項において作成した試験片を所定の条件で加熱硬化させた後、25℃で24時間放置する以外は前(3)項の試験法と同様にしてその剥離強度(kg/25mm)を測定する。接着力としては、4kg/25mm以上であるのが好ましく、5kg/25mm以上であるのがより好ましく、6kg/25mm以上であるのが特に好ましい。

(4-2) 高温接着力の測定

前(3)項において作成した試験片を所定の条件で加熱硬化させた後、25℃で24時間放置し、次いで所定の温度に調節された恒温槽内に約10分間以上放置してから、該恒温槽内で測定する以外は前(3)項の試験法と同様にしてその剥離強度(kg/25mm)を測定する。

実施例1

遠流冷却管、温度計、攪拌機、逐次滴下装置を取付けたセパラブルフラスコ中に、初期添加用有機溶媒及び重合開始剤としてエチルアセテート(EAc)50重量部及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)

0.025重量部を入れ、次いでエチルアクリレート(EA)80重量部、グリシジルメタクリレート(GMA)10重量部及び2-ヒドロキシエチルアクリレート(2HBA)10重量部からなる単量体混合物のうち25重量%を加えて加熱し、遠流温度(約80℃)で約20分間重合を行った。次いで遠流温度条件下で単量体混合物の残量75重量%、及びEAc25重量部とAIBN 0.125重量部とからなる重合開始剤溶液を約90分間にわたって逐次滴下し、更に約60分間EAc12.5重量部とAIBN 0.25重量部とからなる重合開始剤溶液を添加した後、トルエン75重量部を加えて希釈し固形分約40重量%、粘度2550cpsのアクリル系共重合体の溶液を得た。この共重合体の \bar{M}_n は約11万、 \bar{M}_w は約45万、 T_g は-20℃であった。

実施例2、3及び比較例1、2

実施例1において、GMAと2HBAとの使用割合を変える以外は同様にしてアクリル系共重合体の溶液を得た。これらのアクリル系共重合体溶液の共重合組成及び粘度、並びに、該共重合体の \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 及び T_g を第1表に示した。

実施例5

実施例1において、EA 80重量部を用いる代わりに、ブチルアクリレート(BA)80重量部を用い、有機溶媒の初期添加と逐次添加の量比を変える以外は同様にしてアクリル系共重合体の溶液を得た。このアクリル系共重合体溶液の初期重合条件及び粘度、並びに、これら共重合体の \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 及び T_g を第1表に示した。

実施例4

実施例1において、EAとGMAとの使用割合を変える以外は同様にしてアクリル系共重合体の溶液を得た。このアクリル系共重合体溶液の単量体組成及び粘度、並びに、該共重合体の \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 及び T_g を第1表に示した。

比較例3

実施例1と同様の装置に、有機溶媒としてトルエン 50重量部、実施例1と同様の単量体混合物のうち10重量%及び重合開始剤(AIBN)0.025重量部を入れ、遠流温度条件下約20分間重合を行い、次いで遠流温度条件下で単量体混合物の残量90重量%と、トルエン8.3重量部及びAIBN 0.125重量部とからなる重合開始剤溶液とを約90分間にわたって逐次滴下し、更に約60分間トルエン 8.3重量部及びAIBN 0.25重量部とからなる重合開始剤溶液を添加してアクリル系共重合体の溶液を得た。このアクリル系共重合体溶液の粘度及び固形分、並びに、アクリル系共重合体リル系共重合体の \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 及び T_g を第1表に示した。

第1表

| 項目 | 単量体組成(重量%) | 初期添加物(重量部) | アクリル系共重合体溶液 | 共重合体 | | | | 物性 | | |
|------|-----------------|------------|-------------|-------------|-------|--------|---------|----------|--------------|-------------------|
| | | | | 重合開始剤(AIBN) | 有機溶媒 | 単量体混合物 | 粘度(cps) | 固形分(重量%) | 水膨張当量(cal/c) | ガラス転移温度 T_g (℃) |
| 実施例1 | EA 80 GMA 10 | EA 25 | 0.025 | 50 | EA 25 | 40 | 2550 | 40 | 1160 | -20 |
| 比較例1 | EA 80 GMA 10 | EA 25 | 0.025 | 50 | EA 25 | 40 | 2550 | 40 | 1160 | -20 |
| 比較例2 | EA 80 GMA 10 | EA 25 | 0.025 | 50 | EA 25 | 40 | 2550 | 40 | 1160 | -20 |
| 比較例3 | EA 80 GMA 10 | EA 25 | 0.025 | 50 | EA 25 | 40 | 2550 | 40 | 1160 | -20 |
| 比較例4 | EA 80 GMA 10 | EA 25 | 0.025 | 50 | EA 25 | 40 | 2550 | 40 | 1160 | -20 |
| 比較例5 | EA 80 GMA 10 | EA 25 | 0.025 | 50 | EA 25 | 40 | 2550 | 40 | 1160 | -20 |

実施例 10

実施例 1 で得られたアクリル系共重合体溶液 75 重量部、及び、エポキシ樹脂 (B) としてエポコート 815 [(商品名)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量約 185)、油化シェルエポキシ樹脂製) 70 重量部を加えて混合し、次いで、エポキシ樹脂硬化剤としてジシアントリアミド (DICY) 4.5 重量部 (DICY 1 分子当りの活性水素の数を 4 とするとエポキシ基 1 つに対して活性水素数約 0.54) をジメチルホルムアミド 20 重量部に溶解した溶液と、粘度調節用の有機溶媒 (ジメチルホルムアミド/エチレングリコールモノメチルエーテル = 1:1) 10 重量部とを添加し、攪拌して均一混合して熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物は、固形分約 55 重量%、粘度約 600 cps であった。該組成物の相溶性、ポットライフなどの基礎物性及びこの組成物の接着物性を第 2 表に示す。

実施例 11

実施例 10 において、実施例 1 で得られたアクリル系共重合体溶液 75 重量部及びエポキシ樹脂 (B) としてエポコート 815 [(商品名)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量約 185)、油化シェルエポキシ樹脂製) 70 重量部を加えて混合し、次いで、エポキシ樹脂硬化剤としてジシアントリアミド (DICY) 4.5 重量部 (DICY 1 分子当りの活性水素の数を 4 とするとエポキシ基 1 つに対して活性水素数約 0.54) をジメチルホルムアミド 20 重量部に溶解した溶液と、粘度調節用の有機溶媒 (ジメチルホルムアミド/エチレングリコールモノメチルエーテル = 1:1) 10 重量部とを添加し、攪拌して均一混合して熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物は、固形分約 55 重量%、粘度約 600 cps であった。該組成物の相溶性、ポットライフなどの基礎物性及びこの組成物の接着物性を第 2 表に示す。

(A) とエポキシ樹脂 (B) との配合比率に対する室温接着力の変化を第 1 図に示す。

実施例 15

実施例 10 において、エポキシ樹脂 (B) としてエポコート 815 を 70 重量部用いる代わりに、エポコート 828 [(商品名)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量約 180)、油化シェルエポキシ樹脂製) 50 重量部及びエポコート 1001 [(商品名)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量約 480)、油化シェルエポキシ樹脂製) 20 重量部を用い、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY の使用量および粘度調節用の有機溶媒量を加減する以外は実施例 10 と同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表及び第 1 図に示す。

実施例 16

実施例 10 において、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液 75 重量部及びエポキシ樹脂 (B) としてエポコート 815 を 70 重量部用いる代わりに、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液 50 重量部、エポキシ樹脂 (B) としてエポコート 828 55 重量部及びエポコート 1001 25 重量部を用い、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY の使用量および粘度調節用の有機溶媒量を加減する以外は実施例 10 と同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表及び第 1 図に示す。

実施例 12~14

実施例 10 において、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液とエポキシ樹脂 (B) との使用割合を変え、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY の使用量および粘度調節用の有機溶媒量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表に示す。また、実施例 1 のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂 (B) との配合比率に対する室温接着力の変化を第 1 図に示す。

実施例 12~14

実施例 10 において、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液 50 重量部、エポキシ樹脂 (B) としてエポコート 828 55 重量部及びエポコート 1001 25 重量部を用い、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY の使用量および粘度調節用の有機溶媒量を加減する以外は実施例 10 と同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表に示す。また、アクリル系共重合体 (A) 溶液 50 重量部、エポキシ樹脂 (B) としてエポコート 828 55 重量部及びエポコート 1001 25 重量部を用い、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY の使用量および粘度調節用の有機溶媒量を加減する以外は実施例 10 と同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表及び第 1 図に示す。

実施例 20, 30, 40, 50 及び比較例 10, 20, 30

実施例 10 において、実施例 1 のアクリル系共重合体を用いる代わりに、実施例 2~5 及び比較例 1~3 のアクリル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従って DICY の使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表及び第 1 図に示す。

実施例 20, 30, 40, 50 及び比較例 10, 20, 30

実施例 21, 31, 41, 51 及び比較例 11, 21, 31

実施例 11 において、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液 75 重量部及びエポキシ樹脂 (B) としてエポコート 815 を 70 重量部用いる代わりに、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液 50 重量部、エポキシ樹脂 (B) としてエポコート 828 55 重量部及びエポコート 1001 25 重量部を用い、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY の使用量および粘度調節用の有機溶媒量を加減する以外は実施例 10 と同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表及び第 1 図に示す。

実施例 21, 31, 41, 51 及び比較例 11, 21, 31

実施例 11 において、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液 75 重量部及びエポキシ樹脂 (B) としてエポコート 815 を 70 重量部用いる代わりに、実施例 1 のアクリル系共重合体 (A) 溶液 50 重量部、エポキシ樹脂 (B) としてエポコート 828 55 重量部及びエポコート 1001 25 重量部を用い、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY の使用量および粘度調節用の有機溶媒量を加減する以外は実施例 10 と同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第 2 表及び第 1 図に示す。

合体を用いる代わりに、実施例2～5及び比較例1～3のアクリル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びこの組成物の接着物性の測定結果を第2表及び第1図に示す。

実施例 22～24, 36

実施例11～14, 16において、実施例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに、実施例2のアクリル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物における実施例2のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂(B)との配合比率に対する室温接着力の変化を第1図に示す。

実施例 32～34, 36

実施例11～14, 16において、実施例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに、実施例3のアク

リル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物における実施例5のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂(B)との配合比率に対する室温接着力の変化を第1図に示す。

比較例 12～14, 16

実施例11～14, 16において、実施例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに、比較例1のアクリル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物における比較例1のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂(B)との配合比率に対する室温接着力の変化を第1図に示す。

比較例 22～24, 26

実施例11～14, 16において、実施例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに、比較例2のアク

リル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物における実施例3のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂(B)との配合比率に対する室温接着力の変化を第1図に示す。

実施例 42～44, 46

実施例11～14, 16において、実施例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに、実施例4のアクリル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物における実施例4のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂(B)との配合比率に対する室温接着力の変化を第1図に示す。

実施例 52～54, 56

実施例11～14, 16において、実施例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに、実施例5のアク

リル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物における比較例2のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂(B)との配合比率に対する室温接着力の変化を第1図に示す。

比較例 32～34, 36

実施例11～14, 16において、実施例1のアクリル系共重合体を用いる代わりに、比較例3のアクリル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従ってDICYの使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化性感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化性感圧接着剤組成物における比較例3のアクリル系共重合体とエポキシ樹脂(B)との配合比率に対する室温接着力の変化を第1図に示す。

第 2 表

| 項目 | 熱 硬 化 性 感 圧 接 着 剤 組 成 物 | | | | | | | | | | | | 硬化条件 | | 接 着 物 性 | | | | |
|--------|-------------------------|--------------|------------|--------------|-----------|--------------|------------------------|---------------------|-------------|--------------|-----|---------------|-------------|-------------|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|------------|
| | 配 合 組 成 (重量部) | | | | | | | | 基 礎 物 性 | | | | 硬化温度 (℃) | 硬化時間 (分) | 初期 接着力 (kg/25mm) | 室温 接着力 (kg/25mm) | 100℃ 接着力 (kg/25mm) | 150℃ 接着力 (kg/25mm) | |
| | 7971系共重合体 (A) | | エポキシ樹脂 (B) | | | | 18*樹脂硬化剤 (DICY) (C) | | 粘度 (cps) | 固形分 (重量%) | 相溶性 | 組 成 物 | | | | | | | |
| | 共重合体 番号 | 配合量 (重量部) | 種 類 *1 | 配合量 (重量部) | 種 類 *1 | 配合量 (重量部) | 配合量 (重量部) | 活性水素量 (値/100*樹脂) | | | | ポットライフ 外 観 | | | | | | | 接着力 接着力 |
| 実施例 10 | 実施例 1 | 30 | BPA(185) | 70 | — | — | 4.5 | 0.54 | 600 | 55 | ○ | ○ | ○ | 180 | 30 | 0.6 | 8.0 | 6.0 | 2.5 |
| 実施例 11 | ○ | 80 | ○ | 20 | — | — | 2.0 | 0.58 | 1800 | 40 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 2.5 | 8.0 | — | — |
| 実施例 12 | ○ | 50 | ○ | 50 | — | — | 3.5 | 0.55 | 1000 | 50 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.8 | 8.3 | 4.0 | 1.5 |
| 実施例 13 | ○ | 70 | ○ | 30 | — | — | 2.5 | 0.56 | 1500 | 45 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 3.8 | 7.2 | — | — |
| 実施例 14 | ○ | 90 | ○ | 10 | — | — | 2.0 | 0.81 | 1800 | 40 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 3.0 | 8.8 | — | — |
| 実施例 15 | ○ | 30 | BPA(180) | 50 | BPA(480) | 20 | 4.0 | 0.58 | 1200 | 55 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.9 | 7.5 | 5.5 | 2.2 |
| 実施例 16 | ○ | 80 | ○ | 55 | ○ | 25 | 4.5 | 0.60 | 1100 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.6 | 7.2 | 6.0 | 2.8 |
| 比較例 10 | 比較例 1 | 30 | BPA(185) | 70 | — | — | 5.0 | 0.57 | 550 | 50 | △~× | 板状 | 板状 | ○ | ○ | 0.4 | 7.5 | 5.0 | 2.0 |
| 実施例 20 | 実施例 2 | ○ | ○ | ○ | — | — | 4.8 | 0.56 | 540 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 0.6 | 8.2 | 6.0 | 2.2 |
| 実施例 30 | 実施例 3 | ○ | ○ | ○ | — | — | 4.5 | 0.55 | 500 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 0.8 | 7.0 | 5.5 | 2.3 |
| 比較例 20 | 比較例 2 | ○ | ○ | ○ | — | — | 4.5 | 0.57 | 570 | ○ | × | 板状 | 板状 | ○ | ○ | 0.5 | 4.0 | 3.5 | 1.2 |
| 比較例 30 | 比較例 3 | ○ | ○ | ○ | — | — | 4.5 | 0.54 | 80 | 65 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 0.2 | 6.0 | 3.0 | 0.6 |
| 実施例 40 | 実施例 4 | ○ | ○ | ○ | — | — | 5.0 | 0.57 | 660 | 50 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.6 | 10.5 | 6.5 | 2.8 |
| 実施例 50 | 実施例 5 | ○ | ○ | ○ | — | — | 4.5 | 0.54 | 810 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.5 | 5.5 | 4.2 | 1.8 |
| 比較例 11 | 比較例 1 | 80 | ○ | 20 | — | — | 3.0 | 0.65 | 1700 | 40 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.5 | 4.0 | — | — |
| 実施例 21 | 実施例 2 | ○ | ○ | ○ | — | — | 2.5 | 0.62 | 1700 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 2.2 | 6.4 | — | — |
| 実施例 31 | 実施例 3 | ○ | ○ | ○ | — | — | 2.0 | 0.70 | 1500 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 2.2 | 7.0 | — | — |
| 比較例 21 | 比較例 2 | ○ | ○ | ○ | — | — | 2.0 | 0.68 | 1800 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 2.0 | 4.8 | — | — |
| 比較例 31 | 比較例 3 | ○ | ○ | ○ | — | — | 2.0 | 0.58 | 350 | 60 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 0.2 | 3.3 | — | — |
| 実施例 41 | 実施例 4 | ○ | ○ | ○ | — | — | 3.0 | 0.65 | 2000 | 40 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 2.3 | 8.8 | — | — |
| 実施例 51 | 実施例 5 | ○ | ○ | ○ | — | — | 2.0 | 0.58 | 2200 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 2.1 | 6.8 | — | — |

*1 BPA……ビスフェノールA型エポキシ樹脂

〔発明の効果〕

第1図(1)及び第1図(2)から明らかとなり、本発明のアクリル系共重合体(A)である実施例1～5のアクリル系共重合体を用いた熱硬化性感圧接着剤組成物は、エポキシ樹脂(B)との広範囲の配合比率において、例えば5kg/cm²以上など極めて優れた室温接着力を有する感圧接着剤層を形成することができる。

一方、水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体を共重合していない比較例1のアクリル系共重合体を用いた熱硬化性感圧接着剤組成物は、エポキシ樹脂(B)の配合比率の多い範囲においては優れた室温接着力を発揮するが、該エポキシ樹脂(B)の配合比率の少ない範囲においては必ずしも十分な室温接着力を発揮することができず、また、エポキシ基を有する単量体を共重合していない比較例2のアクリル系共重合体を用いた熱硬化性感圧接着剤組成物は、エポキシ樹脂(B)の配合比率が樹脂成分100重量%に対して20～60重量%など中程度の範囲においては優れた室

温接着力を発揮しうるが、該配合比率がこれより多い範囲でも少ない範囲でも十分な室温接着力を発揮することができない。

さらに、本発明の分子量要件を逸脱して低分子量の比較例3のアクリル系共重合体を用いた熱硬化性感圧接着剤組成物は、比較例1のアクリル系共重合体の場合と同様、エポキシ樹脂(B)の配合比率の多い範囲においては比較的良好な室温接着力を示すが、該エポキシ樹脂(B)の配合比率の少ない範囲においては十分な室温接着力を発揮することができないのである。

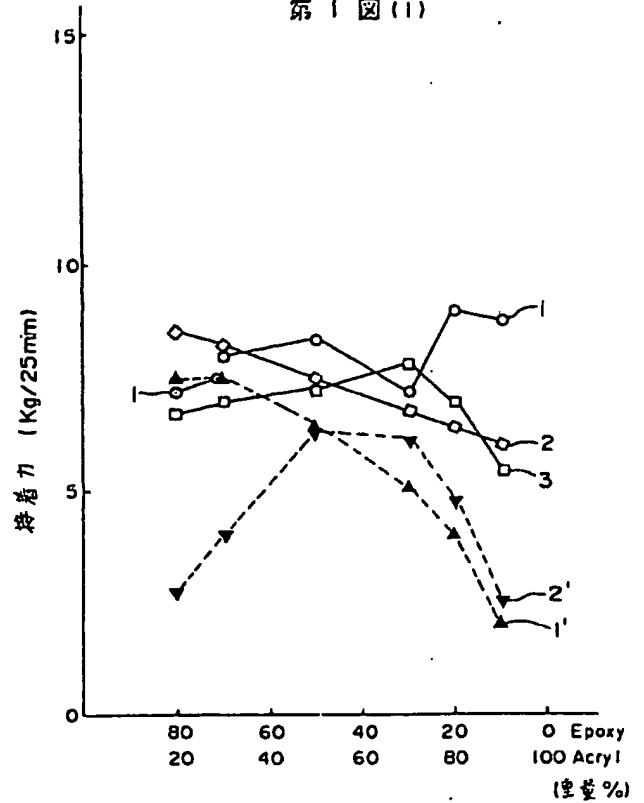
4. 図面の簡単な説明

第1図(1)及び第1図(2)は、各種のアクリル系共重合体(A)、エポキシ樹脂(B)及びエポキシ樹脂硬化剤(C)からなる熱硬化性感圧接着剤組成物を用いた感圧接着剤層において、アクリル系共重合体(A)/エポキシ樹脂(B)の組成比と室温における接着力との関係を示すグラフである。

- 1.....実施例1のアクリル系共重合体使用
- 2.....実施例2のアクリル系共重合体使用
- 3.....実施例3のアクリル系共重合体使用
- 4.....実施例4のアクリル系共重合体使用
- 5.....実施例5のアクリル系共重合体使用
- 1'.....比較例1のアクリル系共重合体使用
- 2'.....比較例2のアクリル系共重合体使用
- 3'.....比較例3のアクリル系共重合体使用

特許出願人 日本カーバイド工業株式会社

第1図(1)



第1図(2)

